

526555

Rec'd PC

04 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

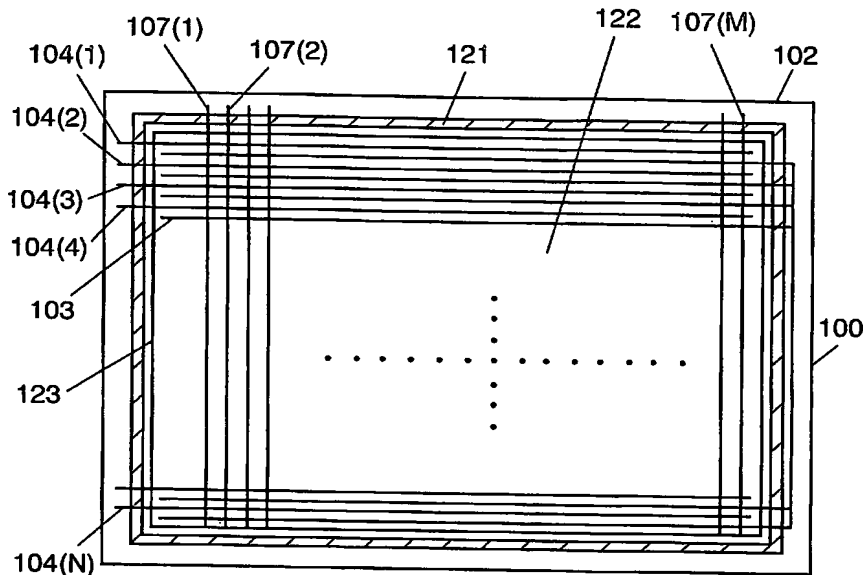
(10) 国際公開番号
WO 2004/094558 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 11/08, 11/59, 11/64, 11/78, H01J 11/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005692
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 21 日 (21.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-116874 2003 年 4 月 22 日 (22.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木 正樹 (AOKI, Masaki). 近藤 由美 (KONDO, YUMI). 杉本 和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko). 瀬戸口 広志 (SETOGUCHI, Hiroshi). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi). 田中 好紀 (TANAKA, Yoshiki). 細川 鉄平 (HOSOKAWA, Teppei).
- (74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR AND PLASMA DISPLAY UNIT

(54) 発明の名称: 蛍光体およびプラズマディスプレイ装置



(57) Abstract: A phosphor having its charge amount regulated to near zero, and a plasma display unit being prevented from deteriorations in luminance, color temperature and discharge characteristics. A compound for regulating a charge amount is deposited and applied onto particle surfaces on an electrified phosphor with a strong chemical bond, and the charge amount of the phosphor is set to within $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ to prevent the adsorption of an impure gas deposited on phosphor particles at driving, whereby important problems with a plasma display unit such a luminance deterioration of the phosphor, color misregistering at panel driving, and luminance deterioration at total white displaying are prevented.

(57) 要約: 帯電量を 0 近傍に調整した蛍光体と、それを用いて輝度、色温度および放電特性の劣化防止を図ったプラズマディスプレイ装置である。帯電性を帯びた蛍光

[続葉有]

WO 2004/094558 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

体に対して、その粒子表面に帯電量を調整する化合物を強固な化学結合を持って析出、被覆させ、蛍光体の帯電量を $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内にすることで、駆動時の蛍光体粒子に吸着する不純ガス吸着を抑制し、プラズマディスプレイ装置での重要な課題である蛍光体の輝度劣化、パネル駆動時の色ずれ、全白表示時の輝度劣化を抑制する。

明 細 書

蛍光体およびプラズマディスプレイ装置

5 技術分野

本発明は、紫外線励起によって発光する蛍光体を用いた、例えば、テレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関する。

背景技術

- 10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPまたはパネルという）を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

- PDPは、いわゆる3原色（緑、青、赤）を加法混色することにより、
15 フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3原色である緑（G）、青（B）、赤（R）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子がPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

- 上記、各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、緑色を発
20 光しマイナス（-）に帯電する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光しプラス（+）に帯電する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、赤色を発光しプラス（+）に帯電する $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{2+}$ などの組合せが知られている（例えば、O p l u s E・1996年2月 No. 195 p 99～p 100）。

- これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成する固相反応法によって作製される（例えば、蛍光体ハンドブック p 219～p 225 オーム社参照）。この焼成により得られた蛍光体粒子を、結晶が破断されて輝度低下が生じない程度の凝集
- 5 粒子をほぐすための軽い粉碎を行った後、分級によって赤色、緑色は平均粒径が2 μm ～5 μm 、青色は平均粒径が3 μm ～10 μm の粒子に選別して使用している。蛍光体粒子を軽く粉碎し分級する理由は以下のとおりである。すなわち、一般にPDPに蛍光体層を形成する方法としては、各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法や、
- 10 ペーストをノズルから吐出させて塗布するインクジェット塗布法（例えば、特開平6-273425号公報）が用いられている。軽く粉碎した後に分級しないと蛍光体中に大きい凝集物が含まれることによって、ペーストを塗布した際に塗布むらやノズルの目づまりが発生するためである。したがって、軽く粉碎した後に分級した蛍光体は、粒子径が均一で、粒
- 15 度分布がそろっているため、よりきれいな塗布面が得られる。蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加して輝度向上が図られ、さらにPDPを駆動するときの不安定性も改善される。
- 20 一方、蛍光体物質はいく種もの元素から化学量論的に合成された結晶を基本とし、結晶自体の化学結合は共有結合というよりイオン結合性が強い絶縁体であり、含まれる元素の電気陰性度とその結晶構造によって個々の蛍光体固有の帯電傾向を呈する。したがって、これらの帯電傾向を改善する例が開示されている（例えば、特開平11-86735号公

報、特開2001-236893号公報、特開2002-93321号公報）。

従来の蛍光体材料の組合せからなるプラズマディスプレイ装置には、それぞれの蛍光体粒子の帯電に起因した以下に述べる課題がある。

- 5 すなわち、緑色に $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色に $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、赤色に $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ あるいは $Y_2O_3:Eu^{2+}$ の組合せで作製した従来パネルには次の課題がある。これらの蛍光体のうちの青色と赤色の蛍光体表面の帯電はプラス（+）であり、その帯電量は、ブローオフ帯電測定法（最も一般的な粉体の帯電測定法）で測定すると、
- 10 +1.2 $\mu C/g \sim$ +1.1 $\mu C/g$ 程度になっている。一方、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ からなる緑色の蛍光体表面の帯電はマイナス（-）であり、その帯電量はブローオフ帯電測定法で測定すると、-1.5 $\mu C/g$ 程度である。緑色の蛍光体表面がマイナス（-）に帯電する理由は、原料の酸化亜鉛（ ZnO ）と酸化珪素（ SiO_2 ）の割合が、化学量論比
- 15 の2 $ZnO \cdot SiO_2$ よりも実質的に酸化珪素（ SiO_2 ）が多い1.5 $ZnO \cdot SiO_2$ になっており、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 結晶の表面が酸化珪素（ SiO_2 ）が過剰で、しかも、酸化珪素（ SiO_2 ）は物性上その電気陰性度に起因してマイナス（-）に帯電する性質があるためである。

- 一般にPDPにおいては、マイナス（-）に帯電している蛍光体とプ
- 20 ラス（+）に帯電している蛍光体とが混在した場合、パネルの駆動を繰り返すうちに、帯電特性が異なることによって電荷残りのバラツキを生じる。そのため、表示のための電圧を印加した際に書き込み放電電圧が異なり、放電バラツキあるいは放電の発生しない放電ミスが発生するという課題がある。

一方、プラス（+）あるいはマイナス（-）に帯電した蛍光体インクを、細いノズルから連続的に背面基板の隔壁内に塗布するインクジェット塗布法を用いて、蛍光体層を形成する場合には、インク吐出時の摩擦帯電によりインクが帯電して吐出液に曲がりが生じ、隔壁のどちらか一方方向に偏って塗布されるなどの塗布むらが発生する。特に各色で帯電状態の異なるインクを用いると、背面基板の帯電をコントロールすることが困難になりPDP画像表示の際に塗布むらが目につくという課題がある。

また、PDPにおいて発光の励起源となるのはXeの共鳴線147nmの紫外線であるが、波長が短いため透過力が弱く蛍光体の表面層部分しか励起されないため、蛍光体結晶粒子の表面状態が輝度劣化にとって最も敏感な場所となる。そのため、蛍光体表面がプラス（+）またはマイナス（-）に帯電していることは、蛍光体粒子の表面に不飽和結合部（ダングリングボンド）が多いことを意味し、パネル中で発生した炭化水素系ガスなどの不純ガスを吸着しやすい状態になっている。そのため吸着された炭化水素系ガスがパネル内のプラズマ活性により分解して活性水素（プロトン）を発生し、これによって蛍光体表面が還元されて非晶質となるため輝度劣化の最も重要な原因となる。さらに、蛍光体表面の帯電によって、パネルをエージングしたり駆動する際に、放電プラズマ中の Ne^+ 、 Xe^+ 、 H^+ などのプラス（+）イオンや、 CH_x^- （炭化水素系ガス）、 O^{2-} などのマイナス（-）イオンが衝突しやすくなり結晶破壊を生じる。このように、蛍光体表面の帯電は、輝度劣化などの致命的な劣化につながる。

本発明は、上記の課題に鑑み、PDPに用いられる緑色、青色、赤色の各色蛍光体の帯電量の絶対値を $0.01\mu\text{C/g}$ 以下に、望ましくは

0 にすることによって、前記の課題を解決することを目的とする。

発明の開示

このような目的を達成するために、本発明のプラズマディスプレイ装置は、少なくともガラス基板上に設けられた複数の表示電極対を有する前面パネルと、この前面パネルに放電空間を形成して対向配置され、表示電極対とで放電セルを形成する複数のアドレス電極を設けるとともに放電により発光する蛍光体層を有する背面パネルとにより構成されたプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層を形成する蛍光体の表面電位を $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内としたものである。

そのため、全ての蛍光体の電荷量がほぼ同じ0であるため、駆動時の書き込み放電が一定になり、各色蛍光体表面の残存電荷量の差はほとんどなくなり、このことに起因した放電バラツキや、放電ミスに関して大幅な改善が得られる。

15

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態におけるPDPの前面ガラス基板を取り除いた概略平面図である。

図2は本発明の実施の形態におけるPDPの画像表示領域における部分断面斜面図である。

図3は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置の全体構成を示すブロック図である。

図4は本発明の実施の形態におけるPDPの画像表示領域の構造を示す部分断面図である。

図 5 は本発明の実施の形態における蛍光体層を形成する際に用いるインク塗布装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明の一実施の形態について、詳細に説明する。

まず、本発明によるプラズマディスプレイ装置の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

図 1 は、PDP 100 における前面ガラス基板 101 を取り除いた概略平面図であり、図 2 は、PDP 100 の画像表示領域 123 における
10 部分断面斜視図である。なお、図 1 においては、表示電極対を構成する表示電極 103、表示スキャン電極 104、アドレス電極 107 の本数などについては分かりやすくするため一部省略して図示している。図 1、図 2 を参照しながら PDP 100 の構造について説明する。

図 1 に示すように、PDP 100 は、前面ガラス基板 101（図示せ
15 ず）と、背面ガラス基板 102 と、N本の表示電極 103 と、N本の表示スキャン電極 104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極 107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層 121 などからなる。表示電極 103、表示スキャン電極 104、アドレス電極 107 による 3 電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極 103 とアドレス電極 107 との交点に放電
20 セルが形成されている。また、図 2 に示すように、前面ガラス基板 101 の一主面上に表示電極 103、表示スキャン電極 104、誘電体ガラス層 105、MgO 保護層 106 が配された前面パネルと、背面ガラス基板 102 の一主面上にアドレス電極 107、誘電体ガラス層 108、
25 隔壁 109 および蛍光体層 110R、110G、110B が配された背

面パネルとが貼り合わされている。前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間 122 内に放電ガスが封入され、外部の PDP 駆動装置に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

図 3 はプラズマディスプレイ装置 160 の全体構成を示すブロック図である。プラズマディスプレイ装置 160 は、PDP 100、表示ドライバ回路 153、表示スキャンドライバ回路 154、アドレスドライバ回路 155、コントローラ 152 を含む駆動装置 150 などによって構成されている。プラズマディスプレイ装置 160 を駆動する場合には、コントローラ 152 の制御に従い、点灯させようとする放電セルにおいて表示スキャン電極 104 とアドレス電極 107 に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極 103、表示スキャン電極 104 間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することで放電セルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組合せによって画像が表示される。

次に、この PDP 100 について、その製造方法を図 1 および図 2 を参照しながら説明する。

まず前面パネルについて説明する。前面パネルは、前面ガラス基板 101 上に、各 N 本の表示電極 103 および表示スキャン電極 104 (図 2 においては各 2 本のみ表示している。) を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層 105 で被覆し、さらに誘電体ガラス層 105 の表面に MgO 保護層 106 を形成することによって作製される。表示電極 103 および表示スキャン電極 104 は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷法により塗布した後、焼成することによって形成される。誘電体ガラス層 105 は、

- 鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば560℃で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、酸化鉛（PbO）（70wt%）、
- 5 酸化硼素（B₂O₃）（15wt%）、酸化珪素（SiO₂）（10wt%）、および酸化アルミニウム（Al₂O₃）（5wt%）と有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機
- 10 溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセルトリオレエート）を混入させてもよい。MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって所定の厚み（約0.5μm）となるように形成される。
- 15 次に、背面パネルについて説明する。背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成される。さらに、その上に鉛
- 20 系ガラス材料を含む感光性ペーストを用いてフォトグラフィー法でパターンニングした後、焼成によって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

- 図4は、PDP100の部分断面図である。図4に示すように、隔壁
- 25 109の間隙寸法Wは32インチ～50インチのHD-TVに合わせて

1 3 0 μm ~ 2 4 0 μm 程度に規定される。そして、隔壁 1 0 9 と隔壁
1 0 9 の間の溝には、帯電量が $-0.01 \mu\text{C/g} \sim +0.01 \mu\text{C/g}$
に調整された赤色 (R)、緑色 (G)、および青色 (B) からなる蛍
光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B が形成される。この蛍光体層 1 1
5 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B のアドレス電極 1 0 7 上における積層方向の
厚み L は、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ 8 倍 ~ 2 5 倍程度に形成
することが望ましい。すなわち、蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0
B に一定の紫外線を照射したときの輝度 (発光効率) を確保するために、
蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B は、放電空間 1 2 2 において発
10 生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低で
も 8 層、好ましくは 2 0 層程度積層された厚みを保持することが望まし
い。それ以上の厚みとなれば蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B の
発光効率はほとんど飽和してしまうとともに、2 0 層程度積層された厚
みを超えると放電空間 1 2 2 の大きさを十分に確保できなくなるからで
15 ある。

ここで、蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B の形成方法について
述べる。図 5 は、蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 B を形成する際
に用いるインク塗布装置を示す概略構成図である。図 5 に示すように、
インク塗布装置 2 0 0 は、サーバ 2 1 0、加圧ポンプ 2 2 0、ヘッド 2
20 3 0 などを備え、蛍光体インクを蓄えるサーバ 2 1 0 から供給される蛍
光体インク 2 5 0 は、加圧ポンプ 2 2 0 によりヘッド 2 3 0 に加圧され
て供給される。ヘッド 2 3 0 にはインク室 2 3 0 a およびノズル 2 4 0
が設けられており、加圧されてインク室 2 3 0 a に供給された蛍光体イ
ンク 2 5 0 は、ノズル 2 4 0 から連続的に吐出されるようになっている。
25 このノズル 2 4 0 の口径 D は、ノズルの目づまり防止のため 3 0 μm 以

- 上、かつ塗布の際の隔壁 109 からのみ出し防止のため隔壁 109 間の間隔 W (約 $130\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$) 以下にすることが望ましく、通常 $30\ \mu\text{m} \sim 130\ \mu\text{m}$ に設定される。ヘッダ 230 は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ 230 を走査させるとともにノズル 240 から蛍光体インク 250 を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板 102 上の隔壁 109 間の溝に蛍光体インク 250 が均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インク 250 の粘度は 25°C において、 $1500\ \text{CP}$ (センチポアズ) $\sim 50000\ \text{CP}$ (センチポアズ) の範囲に保たれている。なお、
- 10 サーバ 210 には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インク 250 中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ 230 は、インク室 230a やノズル 240 の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。
- 15 次に、蛍光体インク 250 の作製方法について述べる。蛍光体インク 250 は、各色蛍光体、バインダ、溶媒とが混合され、 $1500\ \text{CP}$ (センチポアズ) $\sim 50000\ \text{CP}$ (センチポアズ) となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、分散剤 ($0.1\ \text{wt}\% \sim 5\ \text{wt}\%$) などを添加してもよい。この蛍光体インク 250 に調合される
- 20 緑色蛍光体としては、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ や $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ が用いられ、青色蛍光体としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}_x$ や $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}_x$ が用いられる。また、赤色蛍光体としては、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ などが用いられる。それぞれの蛍光体は後述の実施の形態 1 および実施

の形態2で述べるような、帯電量が $\pm 0.01 \mu\text{C}/\text{g}$ 以内に改善された蛍光体である。

5 蛍光体インク250に調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い(インクの $0.1 \text{wt}\% \sim 10 \text{wt}\%$ を混合)、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

次に前面パネルと背面パネルを貼り合わせてPDP100を作製する方法について述べる。前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極107とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを、例えば450℃程度で10分～20分間焼成して気密シール層121(図1)を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空(例えば、 $1.1 \times 10^{-4} \text{Pa}$)に排気したのち、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガスなどの放電ガスを所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

次にこのパネルを放電電圧185V、200kHzで5時間エージングを行った。

20 本発明による蛍光体の帯電量の調整方法について以下に示す。

(実施の形態1)

まず、主原料のみで作製した場合に $+0.95 \mu\text{C}/\text{g}$ のプラス(+)帯電を有する緑色蛍光体として $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}[\text{xBaO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{zMnO} \cdot \text{bMO}]$ を合成する方法について述べる。ここでM
25 Oは帯電量を調整するための副原料となる化合物を示している。主原料

として炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マンガン (MnCO_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) などの緑色蛍光体を構成する炭酸化物や酸化物に、帯電量を 0 近傍にするためにマイナス (−) 帯電傾向を有する電気陰性度が 1.5 以上の元素を含む化合物 MO を配合する。化合物 MO

5 うちの酸化物としては、酸化チタン (TiO_2) (電気陰性度 1.6)、酸化スズ (SnO_2) (電気陰性度 1.9)、酸化アンチモン (Sb_2O_3) (電気陰性度 1.9)、酸化硼素 (B_2O_3) (電気陰性度 2.0)、酸化ゲルマニウム (GeO_2) (電気陰性度 1.7)、酸化タンタル (Ta_2O_5) (電気陰性度 1.5)、酸化ニオブウム (Nb_2O_5) (電気陰性度

10 1.6)、酸化バナジウム (V_2O_5) (電気陰性度 1.6)、酸化モリブデン (MoO_3) (電気陰性度 1.8)、酸化珪素 (SiO_2) (電気陰性度 1.6) などが考えられる。

まず、固相法で作製する場合について述べる。炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、

15 発光物質である炭酸マンガン (MnCO_3) および化合物 MO をモル比で $x : y : z : b$ になるように配合し、次に、少量のフラックス (AlF_3) とこれらの配合物を混合する。ただし、配合割合は $0.7 \leq x \leq 1.0$ 、 $5 \leq y \leq 6$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ の範囲が望ましい。次にこれを $1100^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で空気中で 2 時間焼成する。

20 さらに、これを凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎後、窒素中あるいは窒素-水素中で $1200^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成して帯電量が 0 近傍の緑色蛍光体を作製することができる。

帯電量を 0 にするためには、 x 、 y 、 z 、 b の量をそれぞれ調整して最適値を決めるが、実際に配合する化合物 MO の量 b は上記範囲内であれば、それほど敏感ではなく帯電量がほぼ 0 近傍になることを見出して

25

いる。これは、蛍光体粒子自体の帯電量が化合物の導入によって自ずと 0 になるように調整され、粒子の帯電エネルギーを最小にする作用が働くためであり、不要なものは製造工程中において自然に排除されるからである。

5 次にこのような緑色蛍光体を水熱合成法で作製する場合について述べる。まず、混合液作製工程において、蛍光体原料である硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) および帯電量を調整するための酸化物の硝酸塩 [$\text{M}(\text{NO}_3)_3$] がモル比で $x : y : z : b$ となるように水溶液中
10 に配合して混合液を作製する。この混合液にアンモニア水溶液などの塩基性水溶液を滴下することにより水和物を形成させる。その後、水熱合成工程においては、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つカプセル中に入れ、例えばオートクレーブを用いて温度 100℃～300℃、圧力 0.2 MPa～10 MPa の条件下で、2 時間
15 ～20 時間かけて水熱合成を行う。その後、乾燥した後この粉体を窒素中あるいは窒素-水素中にて 1200℃～1500℃で焼成することによって、帯電量が 0 近傍の緑色蛍光体を作製することができる。なお帯電量の調整は、 x 、 y 、 z 、 b の量をそれぞれ適宜調整することで可能となる。

20 次に主原料のみで作製した場合にプラス (+) 帯電を有する緑色蛍光体として $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Tb}^{3+} [(1-x-y)\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}]$ を合成する方法について述べる。ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.1$ の範囲が望ましい。原料である酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ガドリミウム (Gd_2O_3)、酸化硼素 (B_2O_3)、酸化テルビウム (Tb_2O_3) に対
25

しては、この蛍光体がもともとプラス（+）に帯電する性質を有している
 ので、電気陰性度の大きくマイナス（-）帯電しやすい酸化物として
 酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）、
 酸化硼素（ B_2O_3 ）、酸化ゲルマニウム（ GeO_2 ）、酸化タンタ
 5 ル（ Ta_2O_5 ）、酸化ニオブウム（ Nb_2O_5 ）、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、
 酸化モリブデン（ MoO_3 ）、酸化珪素（ SiO_2 ）などの原料を蛍光体
 の帯電量が0近くになるように、モル比を調整して配合する。その後、
 少量の、例えば NH_4Cl などのフラックスとともに窒素あるいは、窒素
 -水素中において $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成し帯電量を0にした緑
 10 色蛍光体を得ることができる。

次に、主原料のみではプラス（+）帯電となる青色蛍光体として、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}_x^{2+} \{ (1-x) \text{BaO} \cdot x/2 \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO} \}$ の製造方法について述べる。蛍光体の原料と
 なる、炭酸バリウム（ BaCO_3 ）、酸化ユーロピウム（ Eu_2O_3 ）、炭
 15 酸マグネシウム（ MgCO_3 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）および帯
 電量を調整する化合物MOをモル比が $1-x : x/2 : 1 : 5 : b$ （ $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ ）となるように混合する。た
 だし、化合物MOのうち、例えば酸化物としては酸化チタン（ TiO_2 ）、
 酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）、酸化硼素（ B_2O_3 ）、
 20 酸化ゲルマニウム（ GeO_2 ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、酸化ニオブ
 ウム（ Nb_2O_5 ）、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化モリブデン（ MoO_3 ）
 のうちのいずれか一種以上が選ばれる。この粉体をフラックスとして
 の AlF_3 とともに、例えば水素を5%、窒素を95%含む還元雰囲気下
 で、例えば 1350°C で2時間焼成する。その後、これを分級すること

により帯電量を調整する酸化物が添加されて、帯電量が0近傍の所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}_x$ を得ることができる。

なおブローオフ帯電測定法で帯電量を測定し、蛍光体の帯電量を0にするのは、 x 、 b 値の組合せで決める。

- 5 また、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体については、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の Ba の一部を Sr で置換し、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ となるように固相反応法で作製したものであり、帯電量を調整する製造方法は同じである。

- 10 次に、主原料のみで作製したプラス (+) 帯電している青色蛍光体にマイナス (-) 帯電を有する酸化物をコーティングして帯電量を0にする具体的な方法について述べる。青色蛍光体として、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、もしくは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。

- 15 ここで、 x 、 y の値は、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。これらの青色蛍光体は帯電量が $+0.5 \mu C/g \sim +1.3 \mu C/g$ のプラス (+) 帯電である。これらの蛍光体の上にマイナス (-) 帯電の酸化物をコーティングするコーティング剤としては、マイナス (-) 帯電を有する酸化物、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、酸化
20 ゲルマニウム (GeO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ニオブウム (Nb_2O_5)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化珪素 (SiO_2) などのコロイド水溶液や酸化物の金属元素 (M) を含む水溶性の塩が好ましく、特に β -ジケトン [$M(C_5H_7O_2)_n$] やアルコキシド系 [$M(OR)_n$ 、 R はアルキル基] の有機金属が好ましい。
25 次に、これらのコーティング剤と青色蛍光体とを、アルコールを含む水

溶液中でよく混合した後、乾燥し、600℃～1000℃で焼成して、蛍光体表面にこれらの酸化物が蛍光体と化学結合する状態でコーティングして帯電量を0近傍にすることができる。また、帯電量の調整は酸化物の付着量と焼成温度で調整することができる。

- 5 次に、主原料のみではプラス(+)帯電となる赤色蛍光体として、(Y、Gd)BO₃:Eu³⁺[x(Y、Gd)₂O₃·B₂O₃·yEu₂O₃·bMO]の製造方法について述べる。原料である酸化イットリウム(Y₂O₃)と、酸化ガドリミウム(Gd₂O₃)と、酸化硼素(B₂O₃)と、酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)と、前述の帯電量を調整する化合物MOとを、モル比
- 10 がx:y:1:b(YとGdの比は65対35)となるように混合する。次にこれを空气中1200℃～1350℃で2時間熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。またx、y、bの値は、帯電量が0となるように最適値を選択することができる。

- また、主原料のみではプラス(+)帯電となる赤色蛍光体として、Y₂O₃:Eu³⁺[xY₂O₃·yEu₂O₃·bMO]については、前述の(Y、Gd)BO₃:Euと同様な方法で作製し、蛍光体の帯電量が0近傍になるようにx、y、bの値を決定している。
- 15

(実施の形態2)

- 次に、主原料のみで作製した場合にマイナス(-)帯電となる蛍光体を、帯電量が0近傍となるように調整する方法について述べる。
- 20

- 緑色蛍光体として、Zn₂SiO₄:Mn²⁺[2(1-x)ZnO·2xMnO·ySiO₂·bMO]を合成する場合は、この蛍光体は主原料のみでは帯電量が-1.5μC/g程度のマイナス(-)に帯電する。したがって、電気陰性度の小さい副材料を添加するものである。添加する
- 25 化合物として、酸化亜鉛(ZnO)、酸化イットリウム(Y₂O₃)、酸

化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO) などの原料を蛍光体の帯電量が 0 近傍になるように、モル比に応じて配合した後、窒素中もしくは窒素-水素中で $1000^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$ で焼成し帯電量を 0 近傍にした緑色蛍光体を得ることができる。ここで x 、 y 、 b の値は、帯電量が 0 となるように最適値を選択する。これら添加金属元素は種々の蛍光体にとって帯電改善効果は大であるが、ときに他の発光を示す付活剤や輝度消光を示すキラーセンターになることが予想されたが、材料の組合せを最適に選ぶことにより、全く影響を及ぼすことなく極めて良質で帯電量が 0 の蛍光体を製造できる。

- 10 以上のように、主原料のみではプラス (+) あるいはマイナス (-) に帯電する蛍光体材料に、反対の帯電特性を有する化合物を添加あるいはコーティングして蛍光体の帯電量を制御する方法について述べた。

- さらに、主原料のみではプラス (+) あるいはマイナス (-) に帯電する蛍光体材料に、帯電量を調整する化合物としてその帯電量がほぼ 0 である化合物を添加あるいはコーティングして、蛍光体の帯電量を調整することも可能である。すなわち、帯電量がほぼ 0 である酸化物、例えば酸化マンガン (MnO_2)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化硼素 (B_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を蛍光体粒子全面に極薄く (数 nm) コーティングして帯電量を 0 近傍に調整することが可能である。

- 20 例えば、主原料のみでは帯電量が $-1.5 \mu C/g$ である $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の蛍光体粒子上に、帯電量がほぼ 0 の酸化物である酸化硼素 (B_2O_3) をコーティングする方法について述べる。なお、酸化硼素 (B_2O_3) の酸化物は添加剤として用いるときは B 元素の電気陰性度に依存してマイナス (-) 帯電の傾向を示すが、コーティング剤として用いる場合は
25 酸化硼素 (B_2O_3) 分子自身が帯電性をほとんど示さない物質である。

まず、硼素を含有するアルコキシド化合物（例えば、 $B(OCH_2CH_3)_3$ ）あるいは有機金属化合物（ $B(C_5H_7O_2)_3$ ）などと、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ とをアルコール溶液中で加水分解することによって、蛍光体表面に均一に5 nm～20 nmの厚さで酸化硼素（ B_2O_3 ）をコーティングすることができる。さらに、この蛍光体粒子を500℃～900℃の空气中で焼成し、帯電量をほぼ0近傍にすることができる。なお、蛍光体の帯電量によっては、帯電量を0にするため酸化硼素（ B_2O_3 ）の厚みと焼成温度をコントロールすることによって調整が可能である。

なお、このように、帯電量が0の化合物をコーティングすることによって帯電量を調整することは他の蛍光体材料に対しても適用できることは当然である。

（実施例）

以下、上記の実施の形態1、実施の形態2に基づく蛍光体サンプルを作製し、そのサンプルについてプラズマディスプレイ装置での性能を評価するための評価実験を行った。プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち（リブピッチ150 μmのHD-TV仕様）誘電体ガラス層の厚みは20 μm、MgO保護層の厚みは0.5 μm、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08 mmとなるように作製した。また、放電空間に封入された放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスを用い66.5 KPaの圧力で封入されている。

表1は、それぞれプラズマディスプレイ装置の評価に用いるために作製した蛍光体サンプルについて、その組成と帯電量調整の化合物の仕様を示す一覧表である。

【表 1】

試料 番号	緑色蛍光体 $x\text{BaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MnO} \cdot b\text{MO}$					青色蛍光体 $[(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{EuO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}]$			赤色蛍光体 $[x(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3 \cdot y\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}]$			
	BaOx の量	yの量	zの量	bの量	MO (酸化物の 種類と製法)	Euの量 x	bの量	MO (酸化物 の種類)	x	y	b	MO (酸化物 の種類)
1	1	5.00	0.3	0.1	Sb_2O_3 添加	0.10	0.1	B_2O_3 添加	0.8	0.2	0.1	MoO_3 添加
2	0.75	6.00	0.2	0.05	B_2O_3 コート	$x=0.2$	0.05	Nb_2O_5 コート	0.9	0.1	0.05	GeO_2 コート
3	0.8	5.50	0.4	0.01	TiO_2 添加	$x=0.3$	0.01	Ta_2O_5 コート	0.85	0.15	0.01	ZrO_2 コート
4	0.9	6.00	0.25	0.03	V_2O_5 添加	$x=0.15$	0.03	SnO_2 コート	0.75	0.25	0.03	SiO_2 コート
試料 番号	緑色蛍光体 $2(1-x)\text{ZnO} \cdot 2x\text{MnO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot b\text{MO}$				MO (酸化物の 種類と製法)	青色蛍光体 $[(1-x)(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot x\text{EuO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}]$			赤色蛍光体 $[x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}]$			
	xの量	yの量	bの量			Euの量 x	bの量	MO (酸化物 の種類)	x	y	b	MO (酸化物 の種類)
5	0.1	0.90	0.05		Al_2O_3 コート	0.10	0.1	Sb_2O_3 添加	0.9	0.1	0.03	ZrO_2 コート
6	0.15	0.80	0.1		ZnO 添加	0.20	0.05	Nb_2O_5 コート	0.85	0.15	0.01	GeO_2 コート
7	0.2	0.70	0.01		Y_2O_3 コート	0.15	0.01	SnO_2 コート	0.8	0.2	0.1	B_2O_3 添加
8	0.25	0.60	0.02		Bi_2O_3 コート	0.20	0.03	MoO_2 添加	0.75	0.25	0.05	Nb_2O_3 コート
9	0.15	0.80	0.05		MgO 添加	0.15	0.02	SiO_2 コート	0.70	0.30	0.06	SnO_2 コート
試料 番号	緑色蛍光体 $x\text{BaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MnO} \cdot b\text{MO}$ と $x(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3 \cdot y\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}$ との 混合 (比率45:55)					青色蛍光体 $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{EuO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}$			赤色蛍光体 $x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot b\text{MO}$			
	xの量	yの量	zの量	bの量	MO (酸化物 の種類)	Euの量 x	bの量	MO (酸化物 の種類)	x	y	b	MO (酸化物 の種類)
10	$\text{BaO}x=1.0$ $(\text{Y,Gd})x=0.9$	$\text{Al}_2\text{O}_3y=6$ $\text{Tb}_2\text{O}_3y=0.1$	$\text{MnO}z=0.25$	0.02	GeO_2 コート	0.1	0.02	GeO_2 添加	0.9	0.1	0.03	Sb_2O_3 添加
11	$\text{BaO}x=0.9$ $(\text{Y,Gd})x=0.8$	$\text{Al}_2\text{O}_3y=6$ $\text{Tb}_2\text{O}_3y=0.2$	$\text{MnO}z=0.25$	0.03	B_2O_3 コート	0.1	0.03	B_2O_3 コート	0.85	0.15	0.04	B_2O_3 添加
12	$\text{BaO}x=0.8$ $(\text{Y,Gd})x=0.7$	$\text{Al}_2\text{O}_3y=5.5$ $\text{Tb}_2\text{O}_3y=0.3$	$\text{MnO}z=0.3$	0.04	Nb_2O_3 コート	0.1	0.04	Nb_2O_5 コート	0.75	0.2	0.05	Nb_2O_3 添加
13*	緑色蛍光体 $1.8\text{ZnO} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0.1, b=0$)					青色蛍光体 $0.9\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0.1\text{EuO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, b=0$)			赤色蛍光体 $0.8(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.8, y=0.2, b=0$)			
14*	緑色蛍光体 $0.8(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ と $1.8\text{ZnO} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の 混合 (比率50:50)で帯電量 $0.015 \mu\text{C/g}$					青色蛍光体 $0.9\text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0.1\text{EuO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, b=0$)			赤色蛍光体 $0.8(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.8, y=0.2, b=0$)			
15*	緑色蛍光体 $0.8(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ と $1.8\text{ZnO} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の 混合 (比率50:50)で帯電量 $0.015 \mu\text{C/g}$					試料番号13の緑と Nb_2O_3 との混合 (Nb_2O_3 量2%)			試料番号13の赤と SiO_2 との混合 (SiO_2 の量1.5%)			

* 試料番号13, 14, 15は比較例

サンプル 1～サンプル 4 のプラズマディスプレイ装置に用いた蛍光体の組合せは、緑色蛍光体として、 $[x \text{BaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{MnO} \cdot b \text{MO}]$ 、青色蛍光体として、 $[(1-x) \text{BaO} \cdot x/2 \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ 、赤色蛍光体としては、 $[x (\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3 \cdot y \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ ($\text{Y} : \text{Gd} = 65 : 35$) を用いた。
 5 ただし、全ての蛍光体の帯電量は表 2 に示すように $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内である。

サンプル 5～サンプル 9 のプラズマディスプレイ装置に用いた蛍光体の組合せは、緑色蛍光体として、 $[2(1-x) \text{ZnO} \cdot 2x \text{MnO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot b \text{MO}]$ 、青色蛍光体として、 $[(1-x) (\text{Ba}, \text{Sr}) \text{O} \cdot x/2 \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ ($\text{Ba} : \text{Sr} = 80 : 20$)、赤色蛍光体として、 $[x \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ を用いた。
 10 ただし、全ての蛍光体の帯電量は表 2 に示すように $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内である。

15 サンプル 10～サンプル 12 のプラズマディスプレイ装置に用いた蛍光体の組合せは、緑色蛍光体として、 $[x \text{BaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{MnO} \cdot b \text{MO}]$ と $[x (\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ ($\text{Y} : \text{Gd} = 50 : 50$) が 45 対 55 で混合されたものを、また青色蛍光体として、 $[(1-x) \text{BaO} \cdot x/2 \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ 、
 20 赤色蛍光体としては、 $[x \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO}]$ を用いた。
 25 ただし、全ての蛍光体の帯電量は表 2 に示すように $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内である。

以下 13*、14*、15* は比較用のサンプルで、プラズマディスプレイ装置に用いる三色の蛍光体として、それぞれ帯電改善を施していない主原料のみで作製した従来の蛍光体を組合せたものである。比較サ

ンプル 13* の各蛍光体は、帯電量が $-1.5 \mu\text{C/g}$ の従来の緑色蛍光体 $[1.8 \text{ZnO} \cdot 0.2 \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 (x=0.1, y=1, b=0)]$ と、帯電量が $+1.2 \mu\text{C/g}$ の従来の青色蛍光体 $[0.9 \text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0.1 \text{EuO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 (x=0.1, b=0)]$ と、
 5 帯電量が $+1.1 \mu\text{C/g}$ の従来の赤色蛍光体 $[0.8 (\text{Y}, \text{Gd})_2 \text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot b \text{MO} (x=0.8, y=0.21, b=0)]$ ($\text{Y}:\text{Gd}=65:35$) の組合せによるパネルの場合である。

比較サンプル 14* は、緑色蛍光体としては、帯電量が $+1.4 \mu\text{C/g}$ の $[0.8 (\text{Y}, \text{Gd})_2 \text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{Tb}_2\text{O}_3]$ ($\text{Y}:\text{Gd}=50:50$) と、帯電量が $-1.5 \mu\text{C/g}$ の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ とをそれぞれ 50%、50% ずつ混合して見かけの帯電量を $+0.015 \mu\text{C/g}$ にしたもの、帯電量が $+1.3 \mu\text{C/g}$ の $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ の青色蛍光体、帯電量が $+1.1 \mu\text{C/g}$ の $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の赤色蛍光体の組合せパネルの場合である。

15 比較サンプル 15* は、緑色蛍光体の組成は比較サンプル 14* と同じで、比較サンプル 13* の帯電量が $+1.2 \mu\text{C/g}$ の $[0.9 \text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0.1 \text{EuO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 (x=0.1, b=0)]$ にマイナス (−) 帯電を有する Nb_2O_5 との混合物 (Nb_2O_5 の添加量 3%) で見かけの帯電量が $0.002 \mu\text{C/g}$ の青色蛍光体、比較サンプル
 20 13* の帯電量が $1.1 \mu\text{C/g}$ の $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ とマイナス (−) 帯電を有する酸化珪素 (SiO_2) との混合物 (酸化珪素 (SiO_2) の添加量 1.5%) で見かけの帯電量が $-0.003 \mu\text{C/g}$ の赤色蛍光体の組合せパネルの場合である。

(評価実験 1)

作製されたサンプル 1 ～サンプル 1 2 および比較サンプル 1 3 *、1 4 *、1 5 * 用の各色蛍光体について、まずグローオフ帯電測定装置を用いて帯電量を調べた。その結果、サンプル 1 ～サンプル 1 2 の蛍光体の帯電量は $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内であった。

5 (評価実験 2)

パネル点灯時の全白表示時の輝度劣化および各蛍光体の輝度劣化は、プラズマディスプレイ装置に電圧 185 V、周波数 200 kHz の放電維持パルスを 1000 時間連続して印加、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化の変化率 ($< [\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}] / \text{印加前の輝度} > * 100$) 求めた。また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとしている。

(評価実験 3)

15 緑色蛍光体インクを口径 100 μm のノズルを用いて 100 時間連続塗布したときのノズルの目づまりの有無と蛍光体塗布後 (乾燥後) の塗布むらおよび点灯時混色、色むらなどを調べた。

これら評価実験 1 ～評価実験 3 で得られた全白表示時の輝度変化率および各色蛍光体の輝度変化率、塗布むら、色ずれ、放電時のアドレスミスの有無、ノズルの目づまりなどを測定し、その結果を表 2 に示した。

【表 2】

試料 番号	蛍光体の帯電量 (μ c/g)			放電維持電圧 185V, 200KHz 1000時間後の パネルの 輝度変化率 (%)	185V,200kHzの 放電維持パルス 1000時間印加後の 各色の輝度変化率 (%)			パネルの 塗りむら 色ずれ	アドレス放電時の アドレスミス 及びノズルの 目づまりの有無	
	緑色	青色	赤色	全白表示時	緑色	青色	赤色			
5	1	-0.005	-0.006	-0.008	-2.4	-2.1	-0.6	0.1	なし	共になし
10	2	-0.009	0.001	0.003	-2.5	-2.3	-0.5	0.2	なし	共になし
	3	0.007	0.009	0.01	-2.5	-2.1	-0.7	-0.2	なし	共になし
	4	0	-0.005	0.006	-1.7	-1.0	-0.6	0.4	なし	共になし
	5	-0.01	-0.007	0.008	-2.9	-2.5	-0.8	0.5	なし	共になし
	6	0.008	0.002	0.01	-2.7	-2.3	-1.0	-0.3	なし	共になし
15	7	-0.008	0.003	0	-2.5	-2.1	-0.7	0.1	なし	共になし
	8	0.01	0.001	0.006	-2.8	-2.7	-0.5	-0.3	なし	共になし
	9	-0.009	-0.002	0.002	-2.7	-2.4	-0.6	0.2	なし	共になし
	10	0.006	0.01	0.009	-2.7	-2.3	-0.9	-1.0	なし	共になし
20	11	0	0.007	0.001	-1.5	-1	-0.6	0.3	なし	共になし
	12	0.002	0.005	0.005	-2.2	-1.9	-0.6	0.4	なし	共になし
	13*	-1.5	1.2	1.1	-15.8	-14.8	-3.5	-3.5	あり	共にあり
	14*	0.015	1.3	1.1	-13.6	-12.5	-3	-4	あり	共にあり
	15*	0.015	0.002	-0.003	-15.8	-14.3	-1.0	0.2	塗り斑 なし	目づまりなし、 アドレスミスあり

試料番号13, 14, 15は比較例

表 2 に示すように比較サンプル 1 3 *、1 4 *、1 5 * は、従来蛍光体の組合せであり、サンプル 1 ~ サンプル 1 2 の蛍光体に比べて帯電量が 1 0 0 倍以上大きい値になっている。したがって、細いノズルから蛍光体を塗布するときに摩擦帯電による塗布むらに起因した色むらや混色が起こりやすく、蛍光体にも水や炭化水素系ガスが吸着しやすくなっている。そのため、駆動放電中に吸着ガスの影響を受けて各蛍光体の輝度が大きく低下し、色ずれを生じる結果、パネルの全白輝度も大きく低下している。

一方、サンプル 1 ~ サンプル 1 2 の蛍光体は、帯電量が 0 近傍であるため、放電中の輝度劣化が少なく、しかもアドレスミスやノズルの目づまりおよび色ずれはない。

また比較サンプル 1 4 * では緑色蛍光体の帯電量がマイナス (-) に大きい $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ と、帯電量がプラス (+) に大きい (Y、Gd) $BO_3:Tb^{3+}$ を使用し単に混合して見かけ上の帯電量が 0. 0 1 5 $\mu C/g$ と低いですが、それぞれの蛍光体粒子自体の帯電量が大きいので、水や CO、CO₂ あるいは炭化水素系ガスの吸着が多く、このことはパネル駆動時の放出ガスも多いので、紫外線 (1 4 7 nm) や放電維持パルスによる輝度劣化が大きく、しかもアドレスミスやノズルの目づまりも起こる。

また比較サンプル 1 5 * では蛍光体の帯電量が緑色、青色、赤色ともにサンプル 1 ~ サンプル 1 2 とほぼ同程度の低い値のため、塗布むらや目づまりはほとんど起きないが、単なる混合で (化学結合なしで) 帯電量を低く抑えただけでは、蛍光体粒子によるガス吸着はほとんど改善されず、放電による輝度劣化は大きくなる。

- これに対し、サンプル 1 ～ サンプル 12 の緑色、青色、赤色の組合せパネルでは、各蛍光体に添加あるいはコーティングされた酸化物は高温の焼成工程を通過しており、酸化物と蛍光体とは化学結合状態にあるので、粒子表面の帯電量が 0 近傍である。そのため、不純ガスの吸着がなく、
- 5 紫外線（147 nm）や放電維持パルスによる各色の輝度変化率も少なく、色温度の変化もない。したがってパネルの全白輝度の変化率も少なく、アドレスミスあるいは蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。

産業上の利用可能性

- 10 本発明によれば、プラズマディスプレイ装置などで従来用いられてきた帯電性を帯びた蛍光体に対して、その粒子表面に帯電量を調整する化合物を強固な化学結合を持って析出、被覆させ、蛍光体の帯電量を $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内にすることで、駆動時の蛍光体粒子に吸着する不純ガス吸着を抑制し、プラズマディスプレイ装置での重要な課題である蛍光
- 15 体の輝度劣化、パネル駆動時の色ずれ、全白表示時の輝度劣化、蛍光体塗布工程での塗布むらなどを抑制し、高品質なプラズマディスプレイ装置を提供することができる。

請求の範囲

1. 少なくともガラス基板上に設けられた複数の表示電極対を有する
前面パネルと、この前面パネルに放電空間を形成して対向配置され、前
5 記表示電極対とで放電セルを形成する複数のアドレス電極を設けると
ともに放電により発光する蛍光体層を有する背面パネルとにより構成され
たプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は、主原料のみに
より作製した場合の表面電位がプラス(+)帯電を有する蛍光体材料に、
前記主原料の酸化物よりも電気陰性度の大きい元素を含む酸化物を添加
10 あるいはコーティングし、帯電量を $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内としたこと
を特徴とするプラズマディスプレイ装置。
2. 主原料の組成が $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ の緑色アルミン酸塩系蛍光
体であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。
15
3. 主原料の組成が $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ の緑色イットリウム酸
化物系蛍光体であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマディス
プレイ装置。
- 20 4. 主原料の組成が $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ あるいは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ の青色アルミン酸塩系蛍光体であることを特
徴とする請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。

5. 主原料の組成が $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ あるいは $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の赤色イットリウム酸化物系蛍光体であることを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマディスプレイ装置。

- 5 6. 酸化物が酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ニオブウム (Nb_2O_5)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化硼素 (B_2O_3)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化アンチモン (Sb_2O_3) のうちのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 5 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ装置。

7. 少なくともガラス基板上に設けられた複数の表示電極対を有する前面パネルと、この前面パネルに放電空間を形成して対向配置され、前記表示電極対とで放電セルを形成する複数のアドレス電極を設けるととも
15 もに放電により発光する蛍光体層を有する背面パネルとより構成されたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は、主原料のみにより作製した場合の表面電位がマイナス(−)帯電を有する蛍光体材料に、前記主原料の酸化物よりも電気陰性度の小さい元素を含む酸化物を添加あるいはコーティングし、帯電量を $\pm 0.01 \mu C/g$ 以内としたこと
20 を特徴とするプラズマディスプレイ装置。

8. 主原料の組成が $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の緑色珪酸塩系蛍光体であることを特徴とする請求項 7 に記載のプラズマディスプレイ装置。

9. 酸化物が、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO) のうちのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項7または請求項8に記載のプラズマディスプレイ装置。

5

10. 主原料のみにより作製した場合の表面電位がプラス (+) 帯電を有する蛍光体材料に、副原料として前記主原料の酸化物よりも電気陰性度の大きい元素を含む酸化物を添加あるいはコーティングし、帯電量を $\pm 0.01 \mu C/g$ 以内としたことを特徴とする蛍光体。

10

11. 主原料の組成が $BaAl_{12}O_{19} : Mn^{2+}$ の緑色アルミン酸塩系蛍光体であることを特徴とする請求項10に記載の蛍光体。

12. 主原料の組成が $(Y, Gd)BO_3 : Tb^{3+}$ の緑色イットリウム酸化物系蛍光体であることを特徴とする請求項10に記載の蛍光体。

15

13. 主原料の組成が $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x^{2+}$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x^{2+}$ の青色アルミン酸塩系蛍光体であることを特徴とする請求項10に記載の蛍光体。

20

14. 主原料の組成が $(Y, Gd)BO_3 : Eu^{3+}$ あるいは $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ の赤色イットリウム酸化物系蛍光体であることを特徴とする請求項10に記載の蛍光体。

15. 酸化物が酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ニオブウム (Nb_2O_5)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化硼素 (B_2O_3)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)

5 のうちのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項10から請求項15のいずれかに記載の蛍光体。

16. 主原料のみにより作製した場合の表面電位がマイナス (−) 帯電を有する蛍光体材料に、副原料として前記主原料の酸化物よりも電気陰性度の小さい元素を含む酸化物を添加あるいはコーティングし、帯電量を $\pm 0.01 \mu\text{C/g}$ 以内としたことを特徴とする蛍光体。

10

17. 主原料の組成が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の緑色珪酸塩系蛍光体であることを特徴とする請求項16に記載の蛍光体。

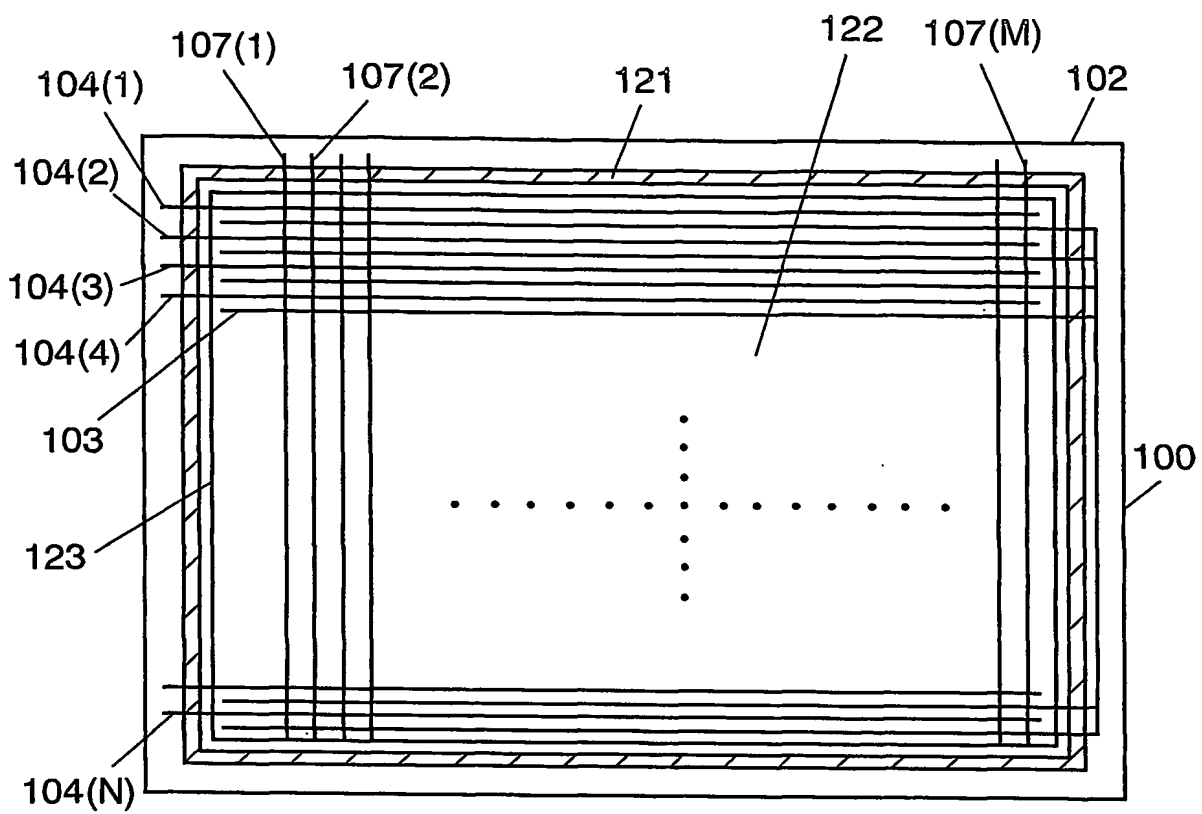
15

18. 酸化物が、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO) のうちのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項16または請求項17に記載の蛍光体。

20

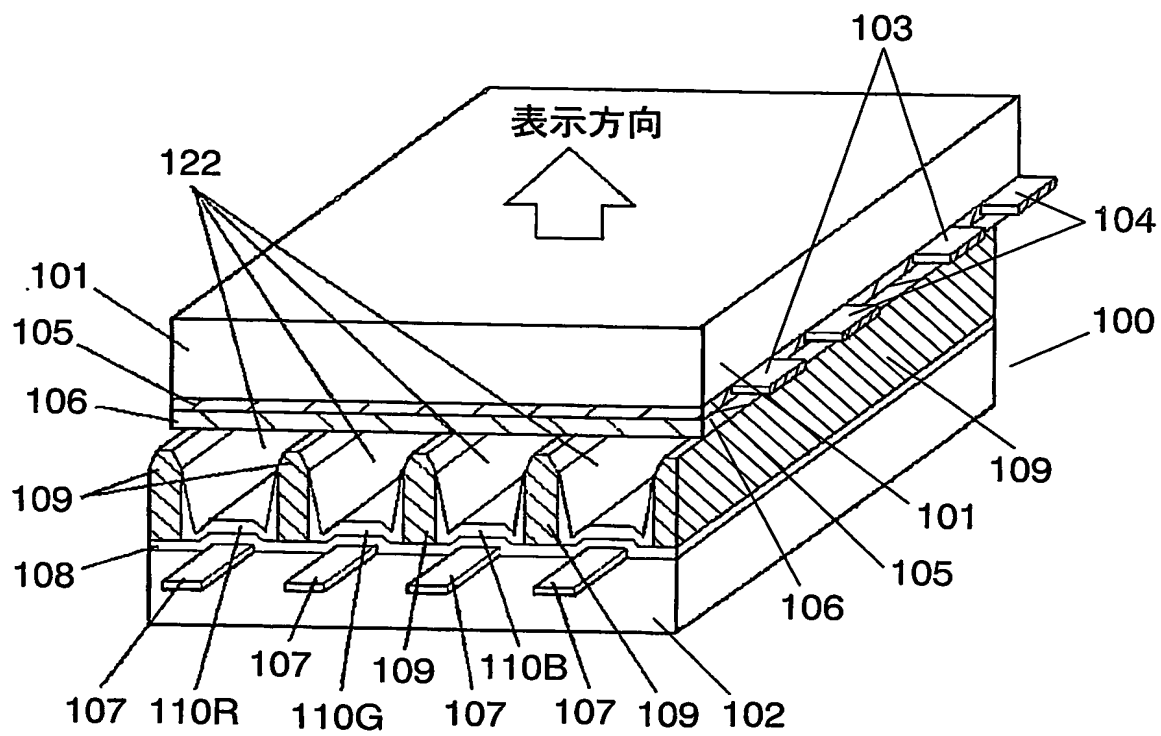
1/5

FIG. 1

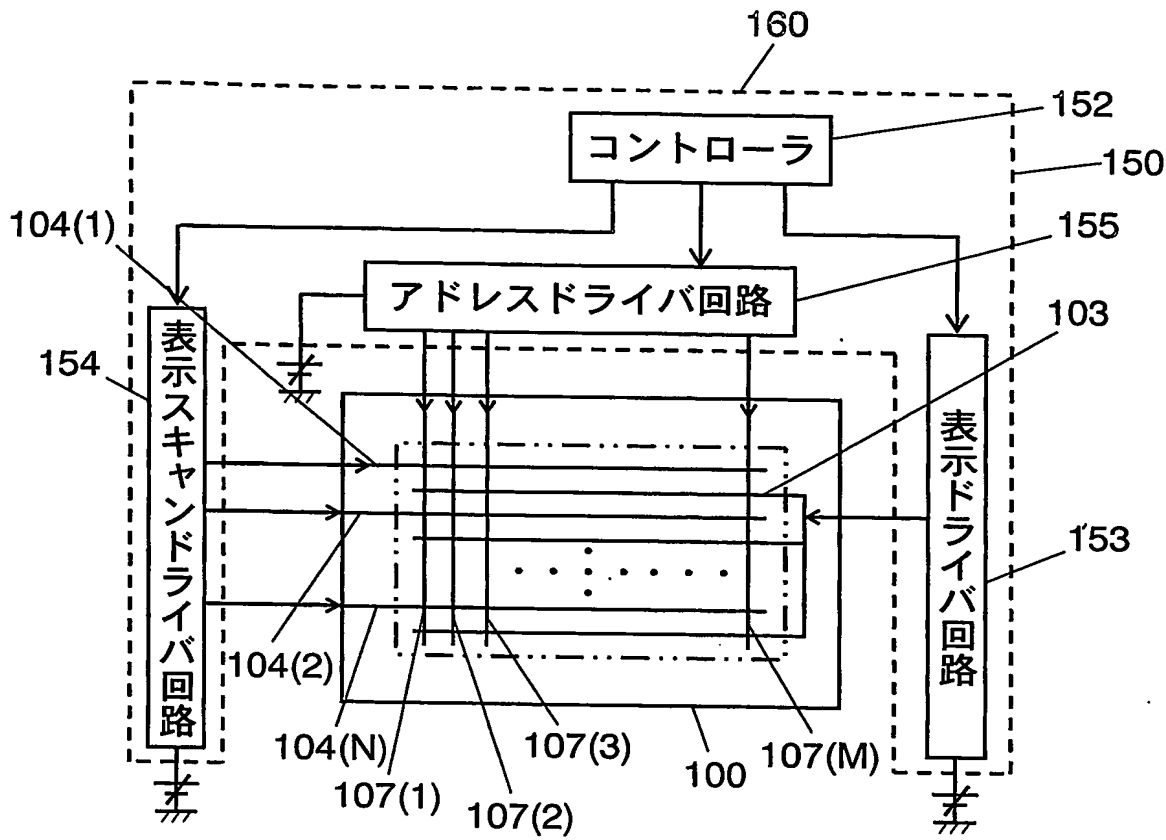


2/5

FIG. 2



3/5
FIG. 3



4/5

FIG. 4

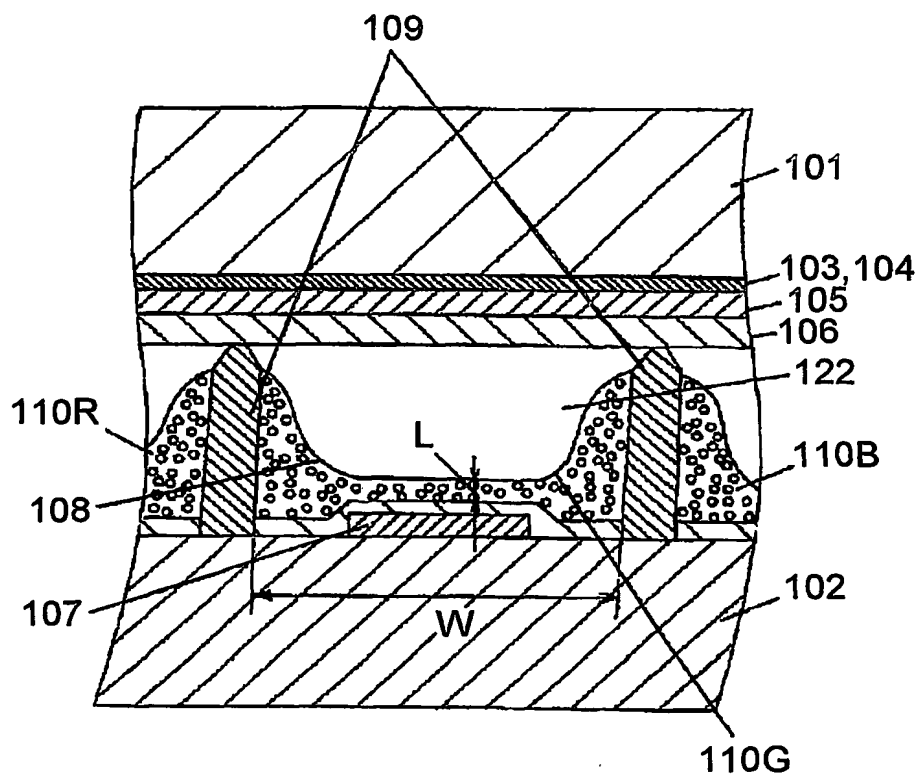
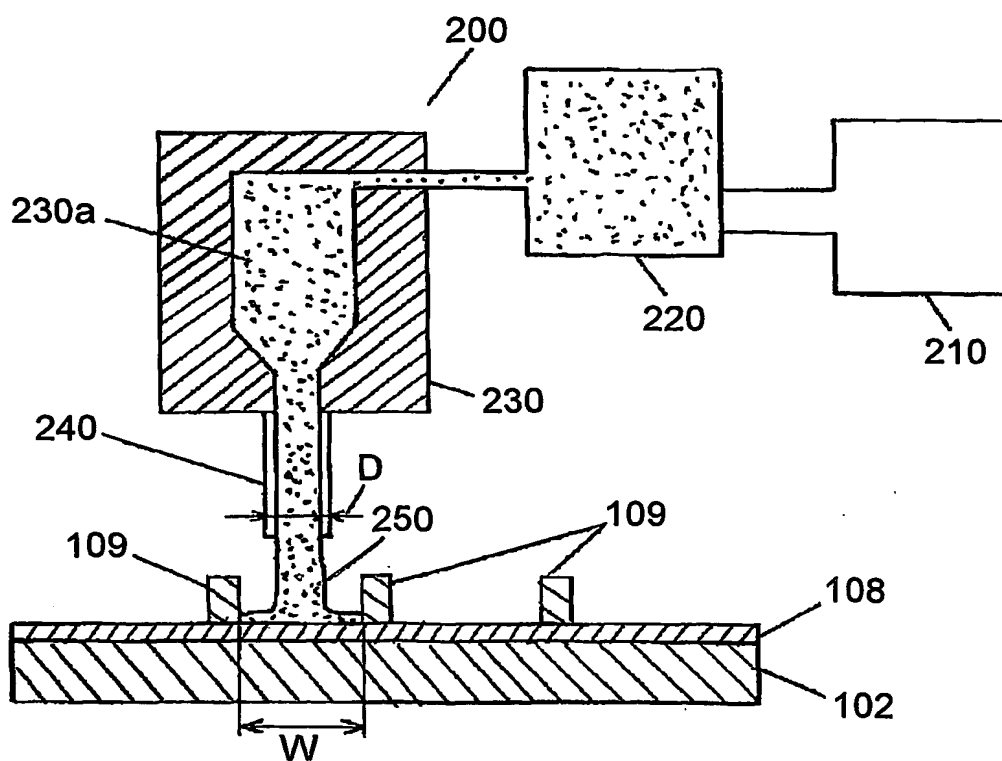


FIG. 5



図面の参照符号の一覧表

1 0 0	P D P
1 0 1	前面ガラス基板
1 0 2	背面ガラス基板
1 0 3	表示電極
1 0 4	表示スキャン電極
1 0 5, 1 0 8	誘電体ガラス層
1 0 6	M g O保護層
1 0 7	アドレス電極
1 0 9	隔壁
1 1 0 R	蛍光体層（赤）
1 1 0 G	蛍光体層（緑）
1 1 0 B	蛍光体層（青）
1 2 1	気密シール層
1 2 2	放電空間
1 2 3	画像表示領域
1 5 0	駆動装置
1 5 2	コントローラ
1 5 3	表示ドライバ回路
1 5 4	表示スキャンドライバ回路

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/08, C09K11/59, C09K11/64, C09K11/78, H01J11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/08, C09K11/59, C09K11/64, C09K11/78, H01J11/02-11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-285809 A (Mitsubishi Electric Corp.); 13 October, 2000 (13.10.00), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0005], [0023], [0024], [0026], [0030], [0038] (Family: none)	1-18
Y	JP 11-241063 A (Sansei Denkan Kabushiki Kaisha), 07 September, 1999 (07.09.99), Claim 1; Par. No. [0014] & US 6152965 A	1-18
Y	JP 2002-208355 A (NEC Corp.), 16 July, 2002 (16.07.02), Par. No. [0017] & US 2002/89284 A	3, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2004 (22.06.04)Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005692

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-303065 A (Kasei Optonix, Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Par. No. [0021] (Family: none)	4, 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/08, C09K11/59, C09K11/64, C09K11/78, H01J11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/08, C09K11/59, C09K11/64, C09K11/78, H01J11/02-11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-285809 A (三菱電機株式会社) 2000.10.13、請求項1~8, 【0005】 【0023】 【0024】 【0026】 【0030】 【0038】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 11-241063 A (三星電管株式会社) 1999.09.07、請求項1, 【0014】 & US 6152965 A	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.06.2004

国際調査報告の発送日

13.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-208355 A (日本電気株式会社) 200 2.07.16、【0017】 & US 2002/89284 A	3, 12
Y	JP 2000-303065 A (化成オプトニクス株式会社) 2000.10.31、【0021】 (ファミリーなし)	4, 13